Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 38, No. 1, pp. 93~99 2001.

고체산화물 연료전지용 (La,Sr)MnO_3-YSZ 복합체 양극의 산소환원 반응기구 및 전극 특성 (Part II: 전극 특성)

김재동 · 김구대 · 이기태
한국과학기술연구원 세라믹공정연구센터
(2000년 11월 23일 접수)

Oxygen Reduction Mechanism and Electrode Properties of (La,Sr)MnO_3-YSZ Composite Cathode for Solid Oxide Fuel Cell (Part II: Electrode Properties)

Jae-Dong Kim, Goo-Dae Kim and Ki-Tae Lee
Ceramic Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 136-791, Korea
(Received November 23, 2000)

초 록

(La,Sr)MnO_3(LSM)-YSZ 복합체 양극에 있어서 소결온도 및 전극두께와 cathodic potential이 전극 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 양극의 소결은 삼상계면의 양을 결정하는 중요한 변수로 LSM 단미 양극과 YSZ가 40 wt% 포함된 LSM-YSZ 복합체 양극 모두 1200°C에 소결했을 때 가장 낮은 분극저항을 나타내었다. 또한 양극 후막의 두께가 얇아지면 양극의 in-plane저항이 증가하여 ohmic 저항이 증가하였는데, LSM-YSZ 복합체 양극의 경우 약 30 μm 정도의 전극두께가 가장 효과적인 전극 특성을 나타내었다. 한편, LSM-YSZ 복합체 양극에 -0.5 V의 cathodic potential을 인가함에 따라 양극에서 일어나는 산소환원반응의 활성이 증가하였는데, 1가 산소이온의 표면확산반응의 분극저항은 감소하였으나, 고주파수 영역에서 나타나는 산소이온전달반응의 저항은 거의 변화하지 않았다. 이것은 Mn의 환원에 의한 양극표면에 생성된 산소공공에 기인한다.

ABSTRACT

The elcctrode properties of (La,Sr)MnO_3(LSM)-YSZ composite cathode according to sintering temperature, electrode thickness, and cathodic potential were investigated. The sintering temperature of cathode had effect on the amount of three phase boundary (TPB) and polarization resistance. The minimum value of polarization resistance is observed at 1200°C sintering. The effective thickness of LSM-YSZ composite cathode was about 30 μm. When the cathodic potential was applied, oxygen vacancies created on LSM surface by Mn reduction decreased the polarization resistance of O^- surface diffusion, but the polarization resistance of oxygen ion transfer did not change.

Key words **: *(La,Sr)MnO_3(LSM)-YSZ composite cathode, Polarization resistance, Catothdic potential, Sintering, Three phase boundary, O^- surface diffusion, Oxygen ion transfer, SOFC***

1. 서 론

연료전지는 산화제와 연료의 전기 화학적인 반응에 의해서 연료로부터 직접적으로 전기를 발생시키는 에너지 변환 장치로 고효율의 차세대 발전 방식으로 연구개발이 활발한 분야이다. 연료전지 중에서 구성부품이 모두 고체 소재로 구성되는 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell; SOFC)는 기존 발전방식인 가스터빈과의 병합에 의해, 현재 40% 이하인 에너지 효율을 70% 수준까지 증가시킬 수 있으며 고가의 외부 개질 장치가 없어도 다양한 연료를 사용할 수 있는 장점이 있다.[1,2] 이러한 SOFC의 개발에 있어서 단위전지의 성능은 매우 중요한 요소이다. 단위전지의 성능은 단위전지의 각 구성성분인 전해질, 양극, 음극의 성능에 의하여 크게 좌우되는데, 특히 전해질이 박막화된 중온형의 연료전지에서는 전체의 성능을 좌우할 정도로 양극의 성능이 차지하는 비중이 매우 높다.[3] 지금까지 많은 연구자들이 YSZ 전해질에 형성된 다공성의 LSM 양극에 관한 연구를 진행해 왔고, 몇몇 연구자들은 LSM-YSZ 복합체 양극에 대하여 연구하여 왔다.[4,5] 일반적으로 LSM 양극의 특성은 전극의 화학적 조성뿐만 아니라, 기공율, 두께같은 전극의 구조에 의해서도 영향을 받는다고 알려져 있는데, Takeda 등은 LSM에 Sr함량이 미치는 영향에 대하여 연구를 하여, Sr의 함량이 0.5일 경우 가장 우수한 성능을 나타낸다고 하였다.[6] 또한 Sasaki 등은 LSM 양극의 성능이 삼상계면의

길이와 전극의 두께에 밀접한 관련이 있다는 보고를 하였으며, 전극의 두께가 20 μm일 때 가장 효과적이라 보고하였다.[7]

이번 연구에서는 LSM 단미 양극과 LSM-YSZ 복합체 양극에서 양극의 소결온도 및 두께에 따른 분극 특성과 cathodic potential이 전극반응에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

(La,Sr)MnO_3(LSM) perovskite 분말은 Modified-GNP에 의하여 합성하였다.[8] 출발물질로는 La_2O_3(Aldrich Chemicals, 99.9%), $SrCO_3$(High Purity Chemicals, 99.9%), 그리고 MnO_2(Aldrich Chemical, 99%)를 사용하였다. 합성된 LSM 분말을 900°C에서 열처리하여 잔류카본을 제거하였고, 1000°C에서 다시 열처리하여 LSM 분말의 평균입경을 약 1 μm로 조절하였다. 평균입경이 0.25 μm인 YSZ (Tosho 8Y) 상용분말을 사용하여 LSM과 YSZ의 질량비가 60 wt% : 40 wt%가 되는 LSM-YSZ 복합체 양극을 제조하였다. 양극의 전기 화학적인 특성 분석은 3-probe electrode method를 이용하였다. 전해질시편(두께=약 2.5 mm)은 YSZ 분말로 일축성형을 하고, 정수압성형(압력=20000 psi)을 한 후 1400°C에서 5시간 소결하여 준비하였다. 200 mesh 스크린을 사용하여 제조된 전해질의 한쪽 시편 위에 작동전극(working electrode)인 LSM-YSZ를 인쇄한 다음 각 시편의 소결 조건에 따라 온도를 달리하여 3시간 동안 열처리하였고, 전해질 시편의 반대쪽에는 반대전극(counter electrode)과 기준전극(reference electrode)으로 Pt paste를 인쇄하고 1000°C에서 3시간 동안 열처리하였다. 작동전극의 면적은 0.16 cm^2이고 반대전극과 기준전극의 면적은 각각 0.25 cm^2, 0.09 cm^2이었다. Fig. 1에 도시한 것처럼 작동전극과 반대전극은 서로 반대에 위치하게 한 후, 각 전극의 표면에 집전망으로 백금망을 사용하여 spring-loading 방식으로 전극에 접촉되도록 하였다. 준비된 시편의 교류임피던스는 Frequency Response Analyzer(Solatron, SI1260)와 Potentiostat/Galvanostat(Solatron, SI1287)을 사용하여 800 °C~1000°C의 온도범위에서 측정하였다. 측정시 주파수 범위는 0.1 Hz~60 kHz이고 amplitude는 20 mV였다. 산소분압은 산소와 질소가스의 혼합비를 달리하여 0.005 atm~1 atm의 범위에서 조절하였으며, 이 때 가스의 유량은 200 cc/min으로 고정하였다.

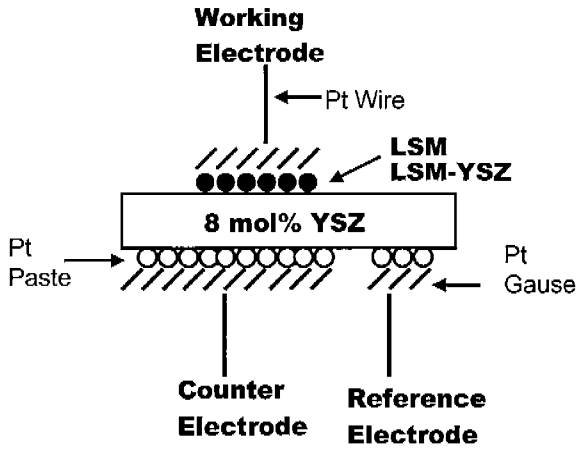

Fig. 1. Schematic diagram of half cell configuration.

3. 결과 및 고찰

3.1. 양극의 소결온도 및 두께가 전극 특성에 미치는 영향

LSM 단미 양극과 LSM-YSZ 복합체 양극의 소결온도를 1100°C, 1200°C, 1300°C로 각각 조절하여 양극의 소결온도가 전극 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. Fig. 2는 950°C와 0.2 atm의 산소분압 하에서 측정한 LSM 단미 양극의 소결온도에 따른 전체 분극저항(R_p)과 정전용량(CPE) 값을 나타낸 그림이다. 1200°C에서 전체 분극저항 값이 0.384 Ωcm^2로 최소값을 나타내었다. 일반적으로 전극의 분극저항은 기상/전해질/전극의 계면인 삼상계면(three phase boundary; TPB)의 길이와 밀접한 관련이 있는데,[9] 가장 낮은 전체 분극저항 값을 나타내는 1200°C에서 소결한 경우가 삼상계면의 길이가 가장 길다고 할 수 있다. 반면에 1300°C에서 소결한 경우에는 높은 소결온도로 인해 전극의 치밀화가 과도하게 진행되어 삼상계면의 길이가 감소하고, 이에 따라 전체 분극저항 값이 급격히 증가한 것이다. 한편, 전극의 소결온도가 높을수록 정전용량(CPE) 값은 증가하였다. 전극반응의 정전용량은 전해질과 접촉한 양극의 면적과 관련이 있는데,[10,11] 치밀한 전극일수록 전해질과 양극의 접촉 면적

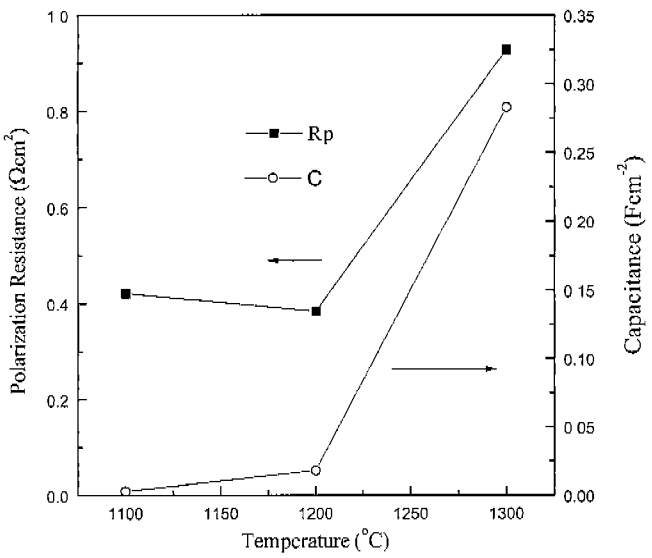

Fig. 2. Polarization resistance and capacitance of LSM electrode with sintering temperature (950°C, P_{O_2}=0.2 atm).

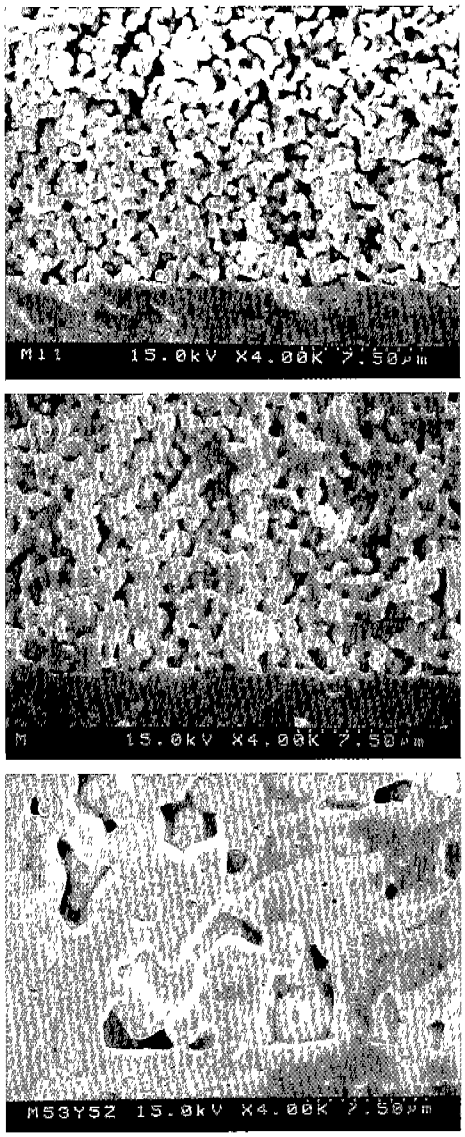

Fig. 3. SEM photographs of LSM electrode with sintering temperature (a) 1100°C (b) 1200°C (c) 1300°C.

은 증가한다. 따라서 소결온도 증가에 따른 정전용량의 증가는 전극의 치밀화에 기인한다고 할 수 있다.

Fig. 3은 소결온도에 따른 LSM 단미 양극의 미세구조 사진이다. 1100°C에서 소결한 경우에는 양극의 입자와 입자가 bottle-neck type의 연결을 하고 있고, 1200°C에서 소결한 경우에는 계면의 접촉이 face-to-face의 접촉으로 진행을 하고 있음을 알 수 있으나 전체적으로는 1100°C와 유사한 미세구조를 가지고 있다고 볼 수 있다. 반면에 1300°C에서 소결한 경우에는 양극의 미세구조가 매우 치밀하고, 계면에서 양극과 전해질이 매우 긴밀한 접촉을 하고 있음을 알 수 있다. Table 1에 양극 후막의 파단면 사진으로부터 구한 각 소결온도에서의 전극두께를 나타내었는데, 동일한 방법으로 후막을 제조하였지만 소결온도 증가에 따른 치밀화 때문에

Table 1. Thickness of Cathode with Various Sintering Temperature

Sintering Temperature (°C)	Thickness of Cathode (μm)
1100	40
1200	35
1300	30

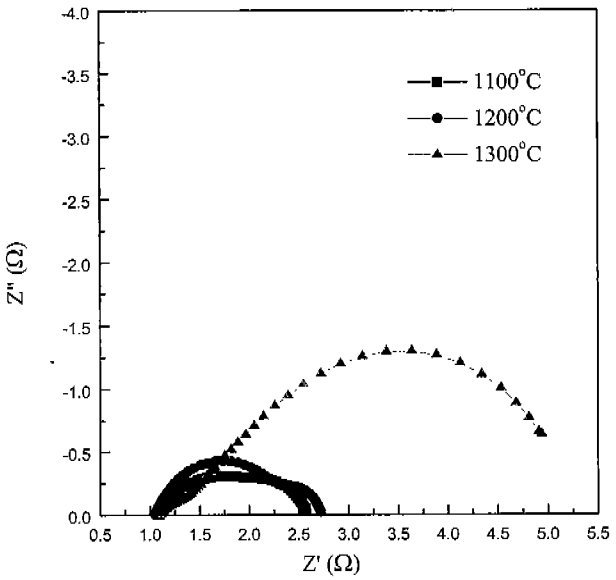

Fig. 4. AC impedance spectra of LSM electrode with sintering temperature (950°C, P_{O_2}=0.005 atm).

양극후막의 두께가 감소한 것으로 생각된다.

소결온도와 산소가스확산과의 관계를 고찰하기 위해서 0.005 atm의 낮은 산소분압 하의 저주파수 영역에서 나타나는 가스확산저항(R3)을 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 소결온도가 1100°C와 1200°C인 경우에는 가스확산저항 값이 크게 차이가 나지 않는 것과 대조적으로 1300°C에서 소결한 경우에는 가스확산저항 값이 매우 큰 것을 확인할 수 있었다. 가스확산은 후막의 두께와 밀접한 관계가 있는데, 일반적으로 후막의 두께가 증가하면 가스확산은 감소해야한다. 그러나 실험 결과는 그 반대로 나타나고 있다. 이것은 1300°C에서 소결한 양극후막은 비록 후막의 두께는 감소했지만, Fig. 3의 양극후막의 파단면 사진으로 알 수 있듯이 미세구조의 치밀화로 삼상계면이 전해질과 양극의 2차원 평면에만 존재하여 산소가스가 삼상계면 근처까지 확산해야 하는 길이가 길어지게 되었고, 이로 인해 가스확산저항이 증가한 것으로 생각된다.

Fig. 5는 950°C와 0.2 atm의 산소분압 하에서 측정한 YSZ가 40 wt% 포함된 LSM-YSZ 복합체 양극의 소결온도에 따른 전체 분극저항(R_p)과 정전용량(CPE) 값을 나타낸 그림이다. Fig. 2에서의 LSM 단미 양극과 유사한 경향을 나타내어 전체 분극저항은 1200°C에서 0.029 Ωcm^2로 최소

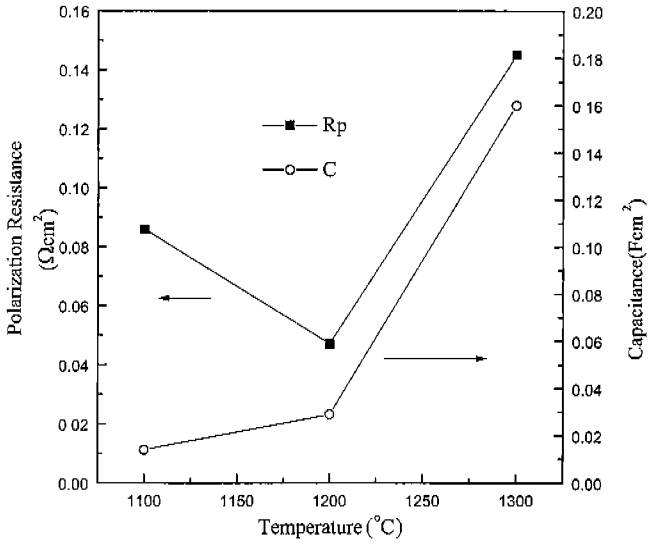

Fig. 5. Polarization resistance and capacitance of LSM40 (LSM:YSZ=6:4) electrode with sintering temperature (950°C, P_{O_2}=0.2 atm).

값을 나타내고 소결온도가 증가함에 따라 정전용량은 증가하였다. 그러나 1200°C에서 측정값을 비교해 보면 LSM 단미 양극에 비해서 YSZ가 40 wt% 포함된 LSM-YSZ 복합체 양극의 전체 분극저항 값은 현격하게 감소하고 정전용량 값은 약간 증가한 것을 알 수 있다. 또한 1200°C에서 1300°C로의 소결온도 증가에 따른 정전용량의 증가폭을 살펴보면 LSM 단미의 경우가 YSZ를 40 wt% 포함한 경우보다 3배에 가까운 증가폭을 나타내고 있다. 이것은 앞에서 설명한 양극의 미세구조와 밀접한 관계가 있는데, Fig. 6에 YSZ를 40 wt% 혼합한 복합체 양극의 미세구조 사진에서 볼 수 있듯이, 소결온도가 증가할수록 미세 구조가 치밀해지기는 하지만 Fig. 2의 LSM 단미 후막양극에 비해서는 복합체 양극이 덜 치밀한 구조를 하고 있음을 알 수 있다. 이는 YSZ가 LSM에 비하여 소결성이 떨어지기 때문에, YSZ가 LSM의 입계성장을 억제하는 역할을 하여 복합체 양극의 전체적인 소결성을 감소시킨 것으로 생각된다. Fig. 6의 (b), (d), (f)는 복합체 양극의 LSM을 염산으로 녹여서, YSZ의 network만을 보여주는 사진으로, 1100°C에서 소결한 경우에는 YSZ의 network은 잘 형성이 되어 있으나, YSZ 분말이 거의 point 접촉을 하고 있음을 확인할 수 있다. 반면에 1300°C에서는 YSZ분말이 face-to-face 접촉으로 진행하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 7은 800°C와 0.2 atm의 산소분압 하에서 측정한 YSZ가 40 wt% 포함된 LSM-YSZ 복합체 양극의 산소이온전달반응 분극저항(R1)과 산소이온(O^-)의 표면확산반응 분극저항(R2)의 결과이다. Part I에서 고찰했듯이 산소이온 전달반응 분극저항(R1)은 고주파수 영역에서 나타나는 반원이고 산소이온(O^-)의 표면확산반응 분극저항(R2)은 중간 주파수 영역에서 나타나는 반원이다.[12] 또한 양극에서 전극 반응에 의해 나타나는 분극저항은 삼상계면의 길이와 밀접한 관계가 있는데, 1200°C에서 소결한 경우가 YSZ가 40 wt% 포함된 LSM-YSZ 복합체 양극의 분극저항이 최소값을 나타내는 것으로부터 1200°C가 삼상계면의 길이를 최대로 하는 최적의 소결온도임을 알 수 있다.

한편, YSZ를 40 wt%를 포함하는 복합체 양극에서 양극의 성능을 최적화 할 수 있는 두께를 고찰하기 위해, 양극의 두께를 약 10 μm에서 40 μm까지 변화시켜 실험하였다. Fig. 8은 두께에 따른 양극의 전체 분극저항(R_p)과 ohmic 저항(R_b)의 특성을 800°C, 0.2 atm에서 측정한 결과이다. 두께의 변화가 소결온도를 변화시키는 것만큼 큰 효과를 나타내지는 않았으나, 두께가 약 30 μm일 때 가장 낮은 분극저항을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. YSZ가 40 wt% 혼합된 복합체 양극에서는 삼상계면이 3차원적으로 존재하기 때문에 전극이 두꺼우면 삼상계면이 확대되어, 전극의 성능을 증가시킬 것으로 예상된다. 그러나 전극이 지나치게 두꺼우면 오히려 가스확산저항을 증가시켜 전체 분극저항(R_p) 값이 증가하게 될 것이다. 따라서 약 30 μm 정도의 전극두께가 가장 효과적이라 생각한다. 또한 전극의 두께가 20 μm 이상인 경우에는 모두 유사한 ohmic 저항(R_b) 값을 가지나, 전극의 두께가 10 μm 정도인 경우 ohmic 저항 값이 증가함을 알 수 있는데, 이는 전극의 두께가 얇아짐에 따라 in-plane 저항이 증가하였기 때문으로 생각된다. 이러한 결과는 양극의 두께가 25 μm에서 가장 적은 ohmic 저항(R_b) 값을 나타내고, 두께가 20 μm 보다 얇을 경우 ohmic 저항이 급격히 증가하는 K. Sasaki의 보고와도 잘 일치한다.[7]

3.2. Cathodic potential에 의한 효과

Fig. 9는 LSM에 5 wt%의 YSZ가 포함된 시편을 800°C와 0.2 atm의 산소분압 하에서 -0.5 V의 일정한 cathodic potential을 두 시간 동안 걸어준 후, cathodic potential을 단절시킨 다음 시간에 따른 교류임피던스 측정한 결과이다. 즉 측정 중에는 potential을 인가하지 않았기 때문에 실험결과에는 임피던스를 측정하기 전에 인가한 potential의 영향만이 나타나게 된다. 이를 분석할 때 가장 좋은 결과를 보인 등가회로는 R_b(R1Q1)(R2Q2)이다. 앞서 고찰한 바와 같이 R_b은 ohmic 저항을 나타내고, R1는 산소 이온전달반응이고, R2는 산소이온의 표면확산하는 반응이다.[12] Fig. 9에서 알 수 있듯이 -0.5 V의 potential을 인가한 후 분극저항 값이 감소하는 것으로부터 산소환원반응의 활성이 증가한다는 사실을 알 수 있다. 산소환원반응에 있어서 분극저항의 크기는 온도, 산소분압, 전극반응의 면적, 그리고, 전극반응 속도 등의 변수에 의해서 결정된다. -0.5 V의 cathodic potential에 의해서 변화되는 것은 전극반응의 면적과 전극반응의 속도이다. 백금전극 및 일부 산화물 전극의 경우에

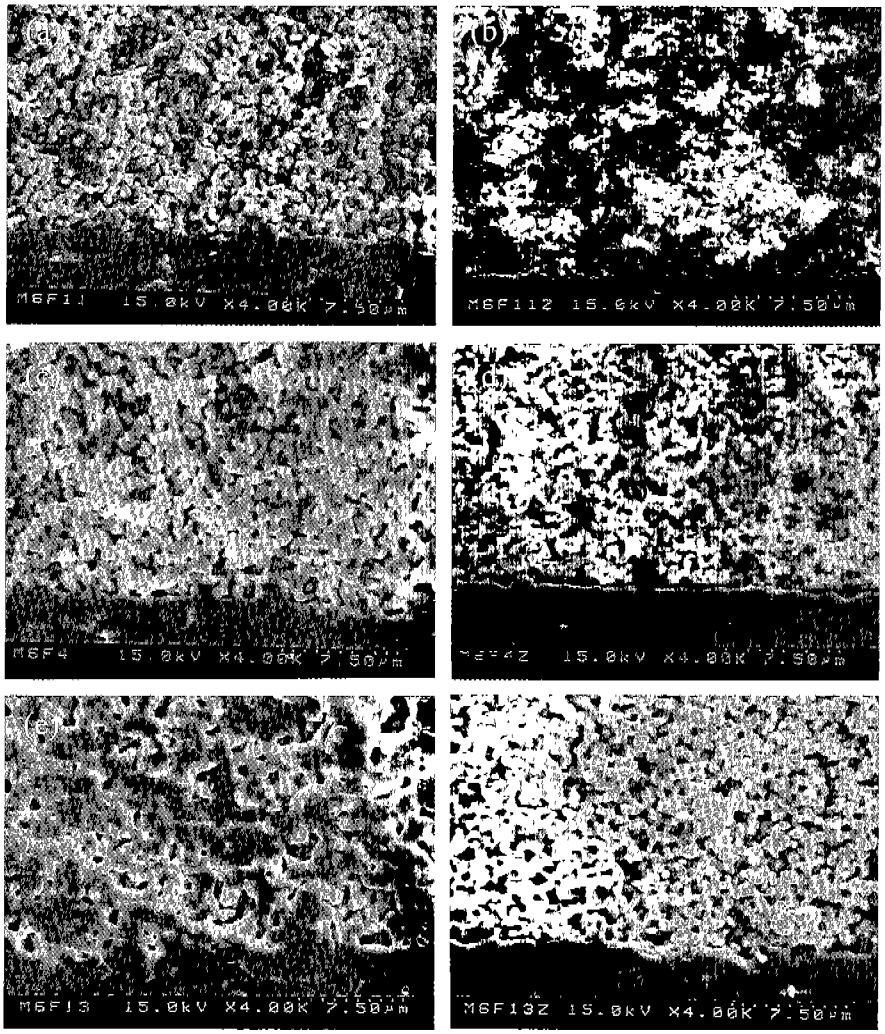

Fig. 6. SEM photographs of LSM40(LSM:YSZ=6:4) electrode with sintering temperature (a) 1100°C (b) YSZ network (1100°C) (c) 1200°C (d) YSZ network (1200°C) (e) 1300°C (f) YSZ network (1300°C).

일정한 전압을 인가하였을 때 전극의 미세구조가 변화한다는 보고가 있다.[13] 특히 F. H. van Heuveln 등은 $(La_{0.85}Sr_{0.15})MnO_3$ 양극에 cathodic potential을 인가한 결과, 전극반응저항이 감소하고, 이는 전극/전해질의 접촉면적의 증가가 전극반응저항의 감소에 주요한 원인이라 하였다.[14] 전극/전해질의 접촉면적과 전해질의 저항과의 관계는 임피던스 스펙트럼의 결과를 보면 알 수 있는데, 일반적으로 전해질의 저항은 전극과 전해질의 계면에서 접촉면적(contact area)의 역수에 비례하는 다음의 관계를 갖는다

$$R_b = \frac{1}{\sigma}\cdot\frac{t}{A}$$

여기서 R_b, t, σ는 각각 저항, 전해질의 두께, 전해질의 전도도를 의미한다. 즉, 접촉면적(A)이 증가하면 삼상경계면의 길이도 증가하게 된다. 만약 cathodic potential을 인가함에 따라 접촉면적이 증가하고 결국 삼상경계면의 길이를 증가시키는 효과를 보인다면, 전해질의 전도도와 길이는 실험조건에서 변화하지 않는 값이므로 cathodic potential을 인가함에 따라 R_b는 감소하는 결과를 보여야 한다. 그러나 이번 연구에서는 R_b는 변화하지 않고 일정한 값을 유지하였다. 따라서 cathodic potential의 인가에 따른 산소환원반응의 활성의 증가는 양극의 미세구조 변화보다는 Mn의 환원에 의한 양극물질 자체의 변화에 기인한다고 보는 것이 타당하다고 생각된다.

Cathodic potential의 인가에 의해 Mn이 전기화학적으로 환원되면, 이때 전하중성조건(charge compensation)을 만족시키기 위해서 격자산소에 존재하는 산소이온은 전극 물질로부터 떨어져 나와야 한다. 이를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$2Mn_{Mn}^{\cdots} + O_i^{\times}(\text{cathode}) + 2e^{-} \rightarrow$$
$$2Mn_{Mn}^{\cdot\cdot} + V_i^{\times} + Oo^{\times}(\text{electrolyte})$$

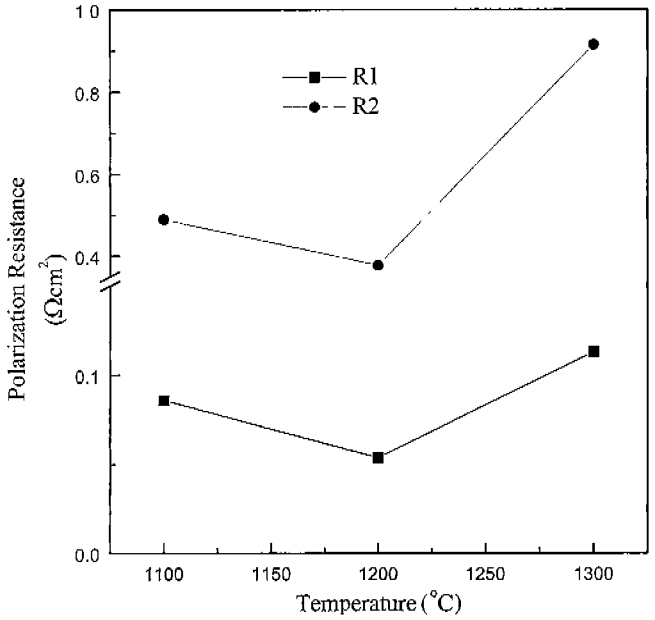

Fig. 7. Polarization resistance (R1, R2) of LSM40(LSM:YSZ =6:4) electrode with sintering temperature (800°C, P_{O_2}=0.2 atm).

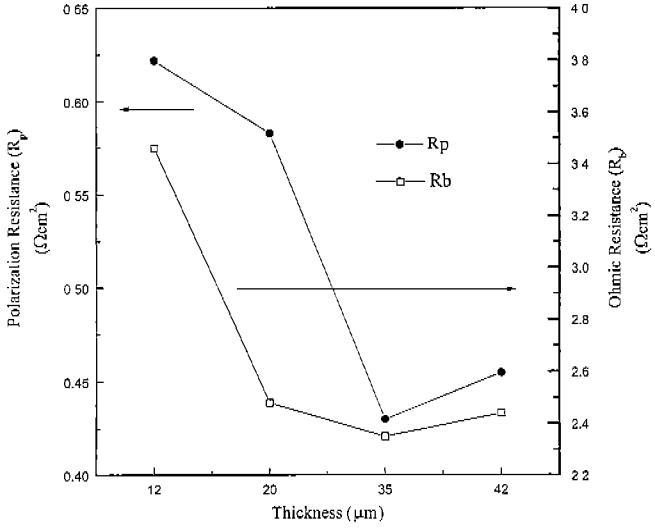

Fig. 8. Polarization resistance (R_p) and ohmic resistance (R_b) of LSM40 (LSM:YSZ=6:4) electrode with thickness (800°C, P_{O_2}=0.2 atm).

$$2Mn_{Mn}^{\cdots} + O_o^{\times}(\text{cathode}) + 2e^{-} \rightarrow$$
$$2Mn_{Mn}^{\cdot\cdot} + V_o^{\times} + Oo^{\times}(\text{elcctrolyte})$$

이러한 Mn의 환원에 따른 산소 이온공공의 생성은 cathodic potential을 인가함에 따라서 표면의 산소농도가 감소한다는 XPS 결과와도 잘 일치한다.[15]

Fig. 9에 보면 고주파수 영역에 나타나는 저항성분인 산소이온전달반응은 전압의 영향을 거의 받지 않으나, 산소이

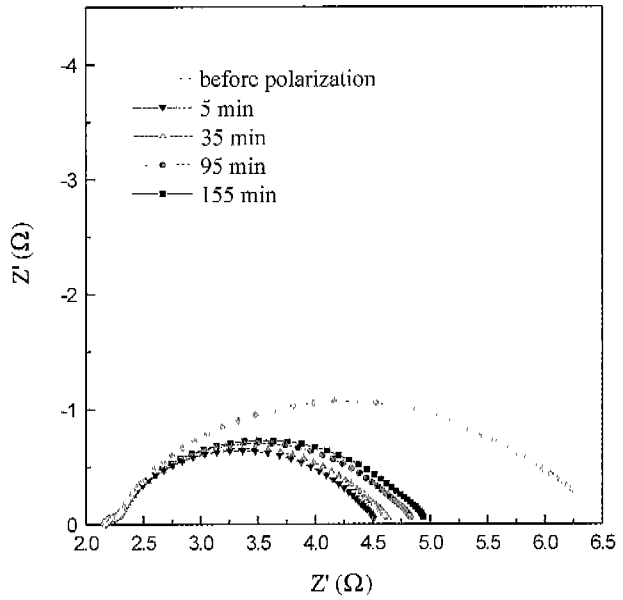

Fig. 9. AC impedance spectra of LSM05 (LSM:YSZ=9.5:0.5) electrode according to time after imposing a potential (-0.5 V) (800°C, P_{O_2}=0.2 atm).

온표면확산의 저항은 상당히 감소하였음을 알 수 있다. 따라서 LSM 표면에 생성된 산소 이온공공은 산소이온의 확산을 촉진시키는 효과를 나타냄을 추측할 수 있고, cathodic potential을 인가한 후 시간이 경과함에 따라 교류임피던스 값이 천천히 증가하는 것은 표면에서 산소교환반응에 의해서 산소분자가 LSM과 반응하여 산소격자결함(산소 이온공공)을 소멸시키는 과정으로 생각할 수 있다. 한편, 산소이온 전달과정의 반응식을 보면, 산소이온이 전해질의 산소 이온공공이 반응하여 산소이온이 되는 반응이기 때문에 전극에 생성된 산소 이온공공은 산소이온전달과정에는 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

4. 결 론

LSM 단미 양극과 YSZ가 40 wt% 포함된 LSM-YSZ 복합체 양극 모두 1200°C에 소결했을 때 가장 낮은 분극저항을 나타내었다. 양극의 소결은 분극특성에 중요한 영향을 미치는데, LSM과 YSZ가 접촉하는 이상계면의 면적을 결정하는 중요한 요인이 되고 후막의 미세구조를 치밀화시켜, 산소 가스의 확산(gas phase diffusion)에도 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 즉 소결이 산소환원반응이 일어나는 삼상계면의 길이를 변화시키는 중요한 변수라 할 수 있다.

또한 양극 후막의 두께가 얇아지면 양극의 in-plane 저항이 증가하여 ohmic 저항이 증가하였는데, LSM-YSZ 복합체 양극의 경우 약 30 μm 정도의 전극두께가 가장 효과적인 전극 특성을 나타내었다.

한편, LSM-YSZ 복합체 양극에 -0.5 V의 cathodic po-

tential을 인가하면 Mn의 환원에 의한 양극표면에 생성된 산소공공으로 인하여, 1가 산소이온의 표면확산반응의 분극저항은 감소하였으나, 고주파수 영역에서 나타나는 산소이온 전달반응의 저항은 거의 변화하지 않았다.

REFERENCES

1. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 563-588 (1993).
2. A. P. Fickett, in "Handbook of Batteries and Fuel Cell," D. Linden, Editors, McGraw-Hill Book Com., New York, pp. 1-12 (1984).
3. P. K. Srivastava, T. Quach, Y. Y. Duan, R. Donelson, S. P. Jiang and F. T. Ciaacchi, "Electrode Supported Solid Oxide Fuel Cells: Electrolyte Films Prepared by DC Magnetron Sputtering," *Solid State Ionics*, **99**, 311-319 (1997).
4. B. C. H. Steele, "Survey of Materials Selection for Ceramic Fuel Cells, II Cathodes and Anodes," *Solid State Ionics*, **86-88**, 1223-1234 (1996).
5. J. van Herle, A. J. MacEvoy and K. R. Thampi, "A Study of the $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ Oxygen Cathode," *Electrochimica Acta*, **41**(9), 1447-1454 (1996).
6. Y. Takeda, R. Kanno and M. Noda, "Cathodic Polarization Phenomena of Perovskite Oxide Electrodes with Yttria Stabilized Zirconia," *J. Electrchem. Soc.*, **134**, 2656 (1987).
7. K. Sasaki, J. P. Wurth, R. Gschwend, M. Godickemeie and L. J. Gauckler, "Microstructure-property Relations of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes and Current Collectors," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(2), 530-543 (1996).
8. 김재동, 분지웅, 김구대, 김창은, "Glycine-Nitrate Process를 이용하여 산화물 출발물질로부터 (La,Sr)MnO_3 분말의 제조," 한국요업합회지, **34**(10), 1003-1008 (1997).
9. H. Fukunaga, M. Ihara, K. Sakaki and K. Yamada, "The Relationship between Overpotential and the Three Phase Boundary Length," *Solid State Ionics*, **86-88**, 1179-1185 (1996).
10. J. Misusaki, H. Tagawa, K. Tsuneyoshi and A. Sawata, "Reaction Kinetics and Microstructure of the Solid Oxide Fucl Cells Air Electrode $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$/YSZ," *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1867 (1991).
11. 김재동, 김구대, 문지웅, 김창은, 이동아, "LSMC-YSZ composite 양극의 임피던스 특성," 한국요업학회지, **35**(9), 917-922 (1998).
12. 김재동, 김구대, 이기태, "고체산화물 연료전지용 (La,Sr)MnO_3-YSZ 복합체 양극의 산소환원 반응기구 및 전극 특성 (Part I: 산소환원 반응기구)," 한국세리믹학회지, **38**(1), 84-92 (2001).
13. T. Kenjo, S. Osawa and K. Fujikawa, "High Temperature Air Cathodes Containing in Conductive Oxides," *J. Electrochem. Soc.*, **138**(2), 349-355 (1991).
14. F. H. van Heuveln, F. P. F. van Berkel and J. P. P. Huijsmans, "Electrochemical Characterization of Porous Electrodes and Application in SOFC," pp.53 in High Temperature Electrochemical Behaviour of Fast Ion and Mixed Conductors, F. W. Poulsen, J. J. Bentzen, T. Jacobsen, E. Skou and M. J. L. Ostergard, Editors, Riso national laboratory, Roskilde, Denmark, 1993.
15. H. Y. Lee, W. S. Cho and S. M. Oh, "Active Reaction Sites for Oxygen Reduction in $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$/YSZ Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(8), 2659-2664 (1995).